



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 9/02, G02F 1/15</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/30135</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. August 1997 (21.08.97)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00499</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1997 (04.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 05 448.6 15. Februar 1996 (15.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15 b, D-51379 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00499</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1997 (04.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 05 448.6 15. Februar 1996 (15.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15 b, D-51379 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00499</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1997 (04.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 05 448.6 15. Februar 1996 (15.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15 b, D-51379 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: ELECTROCHROMIC SYSTEM</p> <p>(54) Bezeichnung: ELEKTROCHROMES SYSTEM</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The electrochromic system proposed contains at least one oxidizable substance RED₁ and at least one reducible substance OX₂ each of which changes from a colourless or only slightly coloured form into a coloured form by virtue of an increase in the absorbance in the visible region of the spectrum. The system is characterized in that the conversion of the oxidizable form into the reducible form and vice versa occurs by cleavage or formation of a σ-bond.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Das neue elektrochrome System enthaltend mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁ und mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂, die jeweils unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer schwach gefärbten oder farblosen Form in eine gefärbte Form übergeht, ist dadurch gekennzeichnet, daß die wechselseitige Umwandlung von oxidiertem und reduzierbarer Form durch Bruch bzw. Bildung einer σ-Bindung erfolgt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

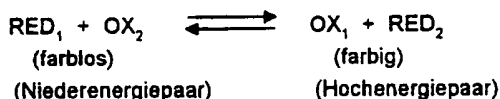
Elektrochromes System

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochromes System, eine elektrochrome Flüssigkeit enthaltend dieses elektrochrome System sowie eine elektrochrome Vorrichtung.

Elektrochrome Vorrichtungen, die ein elektrochromes System enthalten, sind bereits bekannt.

Solche Vorrichtungen enthalten als elektrochromes System üblicherweise Paare von Redoxsubstanzen, die in einem inerten Lösungsmittel gelöst sind. Zusätzlich können Leitsalze, Lichtstabilisatoren und Substanzen, die die Viskosität beeinflussen, enthalten sein.

Als Paar von Redoxsubstanzen wird je eine reduzierbare und eine oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei wenigstens eine farbige wird. Nach Abschalten der Spannung bilden sich die beiden ursprünglichen Redoxsubstanzen wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.



Aus US-4.902.108 ist bekannt, daß solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzt.

Elektrochrome Vorrichtungen können auf vielfältige Weise Anwendung finden. So können sie z.B. als Automobilrückspiegel ausgebildet sein, der bei Nachtfahrt durch Anlegen einer Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blenden durch Scheinwerfer fremder Fahrzeuge verhindert (vgl. z.B. US-3.280.701, US-4.902.108, EP-A-0.435.689). Weiterhin können solche Vorrichtungen auch in Fensterscheiben oder Autosonnendächern eingesetzt werden, wo sie nach Anlegen einer Spannung das Sonnenlicht abdunkeln. Letztlich kann mit solchen Vorrichtungen

gen auch eine Matrixanzeige aufgebaut werden zur bildlichen Darstellung von Informationen wie Buchstaben, Zahlen und Zeichen.

Elektrochrome Vorrichtungen bestehen normalerweise aus einem Paar Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen im Falle eines Autospiegels eine verspiegelt ist.
5 Eine Seite dieser Scheiben ist mit einer lichtdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schicht, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), beschichtet. Aus diesen Scheiben wird nun eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite mit einem ringförmigen oder rechteckigen Dichtungsring verbunden, vorzugsweise verklebt werden. Der Dichtungsring stellt einen gleichmäßi-
10 gen Abstand zwischen den Scheiben her, beispielsweise 0,1 bis 0,5 mm. In diese Zelle wird nun über eine Öffnung eine elektrochrome Lösung eingefüllt und die Zelle dicht verschlossen. Über die ITO-Schicht lassen sich die beiden Scheiben getrennt kontaktieren.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten elektrochromen Systemen sind
15 solche Paare von Redoxsubstanzen enthalten, die nach Reduktion bzw. Oxidation farbige Radikale, Kationradikale oder Anionradikale bilden, die chemisch reaktiv sind. Wie beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) bekannt ist, können solche Radikal(ionen) empfindlich gegenüber Elektrophilen oder Nukleophilen oder auch Radikalen sein. Es muß deshalb zum Erreichen einer
20 hohen Stabilität einer elektrochromen Vorrichtung, die ein solches elektrochromes System enthält, das mehrere tausend Schaltcyclen überstehen soll, dafür gesorgt werden, daß das verwendete Lösungsmittel absolut frei von Elektrophilen, z.B. Protonen, Nukleophilen und Sauerstoff ist. Weiterhin muß dafür gesorgt werden, daß sich solche reaktiven Spezies nicht durch elektrochemische Prozesse an den
25 Elektroden während des Betriebs der elektrochromen Vorrichtung bilden.

Es bestand demnach ein Bedarf an einem elektrochromen System, das wenigstens eine elektrochrome Substanz enthält, die nach Reduktion oder Oxidation nicht in eine radikal(ion)ische Spezies übergeht, sondern in reduzierter oder oxidiert Form eine geschlossene Elektronenschale besitzt.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein elektrochromes System, enthaltend mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁, die durch Elektronenabgabe an einer Anode und mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂, die durch Elektronenaufnahme an einer Kathode, jeweils unter Zunahme der Extinktion im

sichtbaren Bereich des Spektrums von einer schwach gefärbten oder farblosen Form in eine gefärbte Form OX_1 bzw. RED_2 übergeht, wobei nach Ladungsausgleich jeweils die schwach gefärbte bzw. farblose Form zurückgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei mindestens einer der enthaltenen Substanzen RED_1 oder OX_2 die wechselseitige Umwandlung von oxidiert und reduzierter Form durch Bruch bzw. Bildung einer σ -Bindung erfolgt.

Vorzugsweise ist in dem erfindungsgemäßen elektrochromen System mindestens ein Paar reduzierbarer und oxidierbarer Substanzen RED_1/OX_2 enthalten.

Die Reduktions- und Oxidationsprozesse in dem erfindungsgemäßen elektrochromen System erfolgen im allgemeinen durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe an einer Kathode bzw. Anode, wobei zwischen den Elektroden vorzugsweise eine Potentialdifferenz von 0,3 bis 3 V herrscht. Nach Abschalten des elektrischen Potentials erfolgt im allgemeinen spontan ein Ladungsausgleich zwischen den Substanzen RED_2 und OX_1 , wobei eine Entfärbung bzw. Farbaufhellung eintritt. Ein solcher Ladungsausgleich erfolgt auch bereits während des Stromflusses im Innern des Elektrolytvolumens.

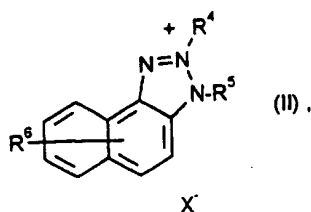
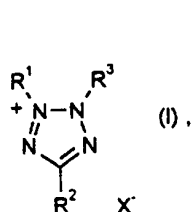
Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält vorzugsweise als reduzierbare Substanz OX_2 eine cyclische organische Verbindung, die nach Aufnahme von 1 oder 2 Elektronen unter Bruch einer der σ -Bindungen des Ringes in eine ringoffene Verbindung übergeht und die durch Abgabe von 1 oder 2 Elektronen wieder in die cyclische Ausgangsverbindung übergeht, wobei insgesamt aber jeweils genau zwei Elektronen übertragen werden.

Die Ringöffnung kann beispielsweise so erfolgen, daß direkt zwei Elektronen aufgenommen werden, was zum Bindungsbruch führt. Es ist aber auch möglich, daß zunächst ein Elektron aufgenommen wird, worauf Ringöffnung erfolgt, der sich dann weitere Reaktionen wie die Aufnahme eines weiteren Elektrons und/oder eines Protons und/oder die Abspaltung einer anionischen Abgangsgruppe anschließen können, wobei insgesamt aber genau 2 Elektronen aufgenommen werden. Diese Ringöffnung führt zu einem veränderten π -Elektronensystem, das eine entsprechende längerwellige und/oder extinktionsstärkere Lichtabsorption aufweist. Der Ringschluß kann entsprechend durch gleichzeitige Abgabe von zwei Elektronen erfolgen, oder sukzessive durch Abgabe von zunächst einem Elektron und gegebenenfalls eines weiteren Elektrons und/oder das gegebenenfalls angelagerte

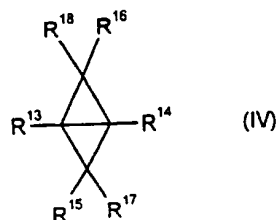
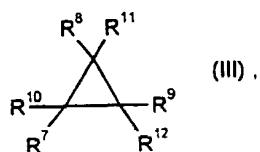
Proton wird wieder abgespalten und/oder die abgespaltene anionische Abgangsgruppe wieder angelagert, wobei insgesamt aber genau 2 Elektronen abgegeben werden.

Bei der in dem erfindungsgemäßen elektrochromen System enthaltenen reduzierbaren Substanz OX_2 , die reversibel unter Bruch einer Ring- σ -Bindung in die entsprechende ringoffene Substanz RED_2 übergeht handelt es sich insbesondere um eine Verbindung aus der Reihe der Tetrazoliumsalze, Benzo- oder Naphthotriazoliumsalze, Cyclopropane und [1.1.0]Bicyclobutane. Durch Elektronenaufnahme und Bindungsbruch werden daraus dann die entsprechenden gefärbten Verbindungen aus der Reihe der Formazane, Amino-azo-benzole, Amino-azo-naphthaline, 1,3-Dimethylenpropane und 1,3-Dimethylenbicyclobutane gebildet.

Bei den Tetrazoliumsalzen, Naphthotriazoliumsalzen, Cyclopropanen und [1.1.0]-Bicyclobutanen handelt es sich bevorzugt um solche Verbindungen der Formeln (I) bis (IV)



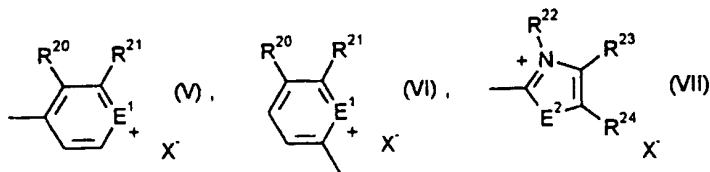
15



worin

R^1 bis R^5 unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten,

R^7 , R^9 , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (V) bis (VII)



bedeuten,

5 R^8 , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_7 - C_{11} -Aroyl oder einen Rest der Formeln (V) bis (VII) bedeuten,

R^{10} bis R^{12} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Cyano bedeuten,

E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S oder $N-R^{19}$ bedeuten,

10 R^{19} und R^{22} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,

R^6 , R^{20} , R^{21} , R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder

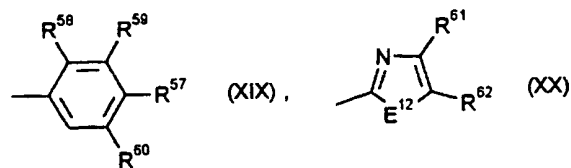
R^{20} und R^{21} bzw. R^{23} und R^{24} gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,

15 und

X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion bedeutet.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formeln (I) bis (IV), worin

R^1 bis R^5 unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln



stehen, worin

R^{57} bis R^{62} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Di-(C_1 - bis C_4 -alkyl)amino, Tri-(C_1 - bis C_4 -alkyl)ammonium, C_1 - bis C_6 -Alkanoylamino, Benzoylamino, C_1 - bis C_6 -Alkyl-sulfonylamino, Benzolsulfonylamino, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder COOH bedeuten oder

paarweise nebeneinander stehende Reste gemeinsam eine
 $-O-(CH_2)_{2,3}-$, $-O-(CH_2)_{1,2}-O-$, $NR^{63}-(CH_2)_{2,3}-$ oder
 $-NR^{63}-(CH_2)_{1,2}-O$ -Brücke bilden oder

R^{58} und R^{59} und/oder R^{61} und R^{62} eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden, die durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiert sein kann,

R^{63} Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet,

E^{12} O, S oder NR^{64} bedeutet,

R^{64} Wasserstoff, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,

R^7 , R^9 , R^{13} und R^{14} einen Rest der Formel (V) bedeuten und paarweise gleich sind,

R^8 , R^{15} und R^{16} Phenyl oder einen Rest der Formel (V) bedeuten und R^{15} und R^{16} gleich sind,

R^6 , R^{10} und R^{12} Wasserstoff bedeuten,

R^{11} Wasserstoff, Methyl, Cyano oder Chlor bedeutet,

R^{17} und R^{18} Wasserstoff oder Methyl bedeuten und gleich sind,

E^1 O oder NR^{19} bedeutet,

R^{19} C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_4 -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl bedeutet,

5 R^{20} und R^{21} für Wasserstoff stehen oder gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,

und

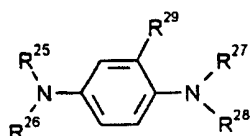
X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion bedeutet.

10 Als oxidierbare Substanzen RED_1 sind in dem erfindungsgemäßen elektrochromen System vorzugsweise solche organischen Verbindungen enthalten, die zweistufig reversibel 2 Elektronen abgeben können, wobei insbesondere nach Abgabe eines Elektrons eine längerwellige und/oder intensivere Lichtabsorption erzielt wird.

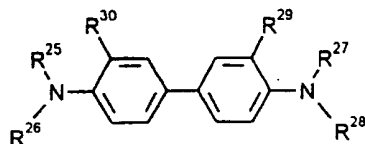
15 Diese Substanzen RED_1 zeigen im cyclischen Voltammogramm, aufgenommen in einem inerten Lösungsmittel, mindestens 2, in der Regel genau 2 elektrochemisch und chemisch reversible Oxidationsstufen, die jeweils von der Abgabe eines Elektrons herrühren. Solche Substanzen sind beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) bekannt und werden auch in US-4 902 108, wie bereits oben zitiert, in einer elektrochromen Vorrichtung eingesetzt.

20 Unter solchen 2-stufig reversibel oxidierbaren Substanzen sind solche bevorzugt, die eine Differenz ihrer beiden Oxidationsstufen von mindestens 250 mV aufweisen.

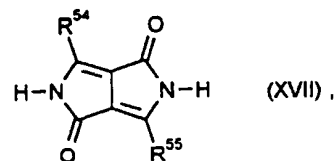
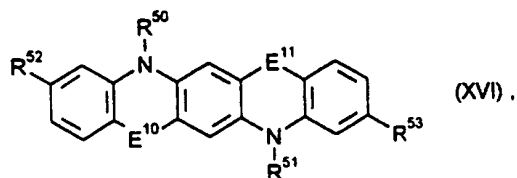
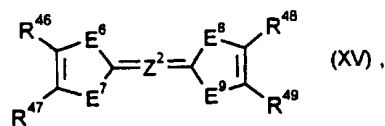
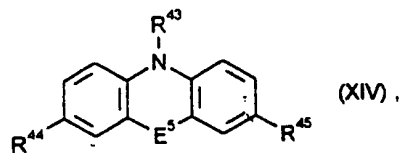
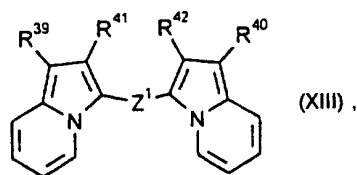
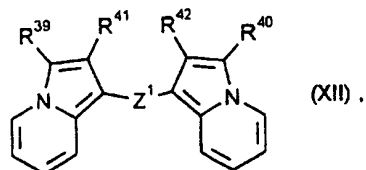
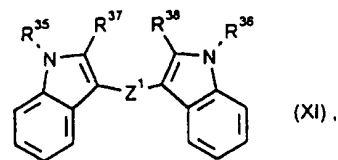
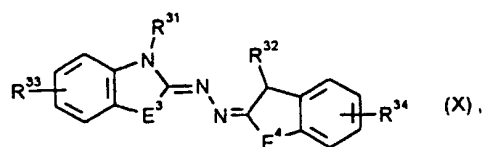
Unter zweistufig reversibel oxidierbaren Substanzen RED_1 sind vorzugsweise solche Verbindungen zu verstehen, die einer der Formeln (VIII) bis (XVIII)



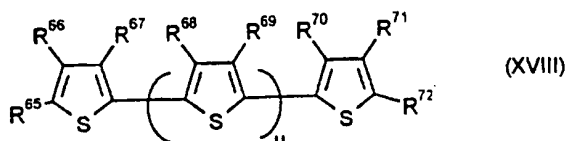
(VIII),



(IX).



5



entsprechen, worin

R^{25} bis R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{35} , R^{36} , R^{43} , R^{50} und R^{51} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, und R^{43} , R^{50} und R^{51} zusätzlich Wasserstoff bedeuten können,

10

R^{29} , R^{30} , R^{33} , R^{34} , R^{37} , R^{38} , R^{39} bis R^{42} , R^{44} , R^{45} , R^{46} bis R^{49} und R^{52} bis R^{55} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und R^{54} und R^{55} zusätzlich einen gegebenenfalls benzanellierten

aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring oder einen Rest der Formeln (V) oder (VI) bedeuten können, und R^{45} zusätzlich $NR^{73}R^{74}$ bedeuten kann, oder

5 R^{46} und R^{47} und/oder R^{48} und R^{49} eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,

Z^1 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N-$ Brücke bedeutet,

$=Z^2=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ Brücke bedeutet,

E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S, NR^{56} oder $C(CH_3)_2$ bedeuten und E^5 zusätzlich C = O oder SO_2 bedeuten kann, oder

10 E^3 und R^4 unabhängig voneinander zusätzlich $-CH=CH-$ bedeuten,

E^6 bis E^9 unabhängig voneinander S, Se oder NR^{56} bedeuten,

15 R^{56} , R^{73} und R^{74} unabhängig voneinander C_1- bis C_{12} -Alkyl, C_2- bis C_8 -Alkenyl, C_4- bis C_7 -Cycloalkyl, C_7- bis C_{15} -Aralkyl oder C_6- bis C_{10} -Aryl bedeuten, und R^{73} zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann oder $NR^{73}R^{74}$ einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring bedeutet, der weitere Heteroatome enthalten kann,

R^{65} bis R^{72} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1- bis C_6 -Alkyl, C_1- bis C_4 -Alkoxy, Cyano, C_1- bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6- bis C_{10} -Aryl bedeuten und

20 R^{65} und R^{66} sowie R^{71} und R^{72} unabhängig voneinander zusätzlich eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden können und

u eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (VIII) bis (XVIII), worin

R^{25} bis R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{35} , R^{36} , R^{43} , R^{50} und R^{51} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten, und R^{43} , R^{50} und R^{51} zusätzlich Wasserstoff bedeuten können,

5 R^{29} , R^{30} , R^{33} , R^{34} , R^{37} , R^{38} , R^{39} bis R^{42} , R^{44} , R^{45} , R^{46} bis R^{49} und R^{52} bis R^{55} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten und R^{54} und R^{55} zusätzlich 2- oder 4-Pyridyl oder einen Rest der Formeln (V) oder (VI) bedeuten können und R^{45} zusätzlich $NR^{73}R^{74}$ bedeuten kann, oder

10 R^{46} und R^{47} und/oder R^{48} und R^{49} eine $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,

Z^1 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH-$ oder $-N=N$ -Brücke bedeutet,

$=Z^2=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ Brücke bedeutet,

15 E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S oder NR^{56} bedeuten, und E^5 zusätzlich C = O bedeuten kann,

E^6 bis E^9 unabhängig voneinander S oder Se bedeuten,

20 R^{56} , R^{73} und R^{74} unabhängig voneinander C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_2 - bis C_4 -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl bedeutet, und R^{73} zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann oder $NR^{73}R^{74}$ Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

R^{65} , R^{66} , R^{71} und R^{72} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten oder paarweise eine $-(CH_2)_3$ - oder $-(CH_2)_4$ -Brücke bilden,

R^{67} bis R^{70} Wasserstoff bedeuten und

25 u eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält vorzugsweise mindestens ein Paar oxidierbarer und reduzierbarer Substanzen RED_1/OX_2 , wobei als Substanzen OX_2 vorzugsweise solche der Formeln (I) bis (IV) in ihren allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen, und als Substanzen RED_1 vorzugsweise solche der Formeln (VIII) bis (XVIII) in ihren allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen in Frage kommen.

Insbesondere bevorzugt ist ein elektrochromes System, welches ein Paar RED_1/OX_2 enthält, wobei die Substanz OX_2 ein Tetrazoliniumsalz der Formel (I) und die Substanz RED_1 eine Verbindung ausgewählt aus der Reihe der Formeln (VIII), (X), (XI), (XIV) und (XV) darstellt, worin

R^1 und R^2 einem Rest der Formel (XIX) entsprechen,

R^3 einem Rest der Formel (XX) entspricht,

R^{57} , R^{59} und R^{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Nitro, $-N^+(CH_3)_3$ oder $COOH$ bedeuten oder

R^{57} und R^{59} gemeinsam eine $-O-CH_2-O-$ Brücke bilden,

R^{58} Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor bedeutet,

R^{61} Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

R^{62} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Chlor bedeutet oder

R^{61} und R^{62} zusammen eine $-CH=CH-CH=CH-$ oder $-CH=CH-C(OCH_3)=CH-$ Brücke bilden,

E^{12} S bedeutet,

X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion bedeutet,

R^{25} bis R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{35} , R^{36} , R^{43} und R^{56} Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl bedeuten, wobei jeweils R^{25} bis R^{28} , R^{31} und R^{32} ,

sowie R^{35} und R^{36} gleich sind, und R^{43} zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann,

5 R^{29} und R^{44} Wasserstoff bedeuten, R^{45} Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Anilino, N-Methylanilino oder Piperidino bedeutet,

R^{33} und R^{34} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl bedeuten,

E^3 bis E^5 O, S oder NR^{56} bedeuten, E^3 und E^4 aber gleich sind,

10 R^{37} und R^{38} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl bedeuten,

Z^1 eine direkte Bindung oder $-CH=CH-$ bedeutet,

R^{46} bis R^{49} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten,

E^6 bis E^9 gleich sind und S, Se oder NR^{56} bedeuten,

15 $=Z^2=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ Brücke bedeutet,

R^{65} und R^{66} sowie R^{71} und R^{72} eine $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_4-$ Brücke bedeuten,

R^{67} bis R^{70} Wasserstoff bedeuten und

u eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

20 In einer besonderen Ausgestaltungsform enthält das erfindungsgemäße elektrochrome System ein Paar von oxidierbaren und reduzierbaren Substanzen RED_1/OX_2 , wobei RED_1 und OX_2 über eine Brücke B miteinander verknüpft sind, wobei

B für eine Brücke der Formeln $-(CH_2)_n-$ oder $-(Y^1_s-(CH_2)_m-Y^2)_o-(CH_2)_p-Y^3_q-$ steht, die durch C_1- bis C_4 -Alkyl, C_1- bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann,

5 Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^{63} , COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,

R^{63} C_1- bis C_6 -Alkyl, C_2- bis C_6 -Alkenyl, C_4- bis C_7 -Cycloalkyl, C_7- bis C_{15} -Aralkyl oder C_6- bis C_{10} -Aryl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

10 o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

und OX_2 vorzugsweise eine Verbindung der Formeln (I) bis (IV) darstellt mit der für diese Formeln angegebenen allgemeinen und bevorzugten Substituentenbedeutungen und RED_1 vorzugsweise eine Verbindung der Formeln (VIII) bis (XVIII) darstellt mit der für diese Formeln angegebenen allgemeinen und bevorzugten Substituentenbedeutungen, wobei die Verknüpfung mit der Brücke B über die Reste

15 R^{19} , R^{21} bis R^{25} , R^{31} , R^{35} , R^{39} , R^{41} , R^{43} , R^{46} , R^{50} , R^{54} , R^{56} , R^{57} , R^{59} , R^{61} , R^{62} , R^{64} , R^{65} oder R^{66} erfolgt, die in diesem Fall eine direkte Bindung zur Brücke B darstellen, oder R^{46} , R^{57} oder R^{59} eine -COO-Brücke zur Brücke B bilden.

20 In den obengenannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, wie z.B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie z.B. C_1- bis C_4 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, C_1- bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder COOH.

Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

5 Arylreste, auch solche in Aralkyl- oder Aroylresten, sind vorzugsweise Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl oder Nitro; zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

10 Unter gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ringen werden insbesondere Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Indol, Pyrazol, Triazol, Thiophen, Isothiazol, Benzisothiazol, 1,3,4- oder 1,2,4-Thiadiazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin und Pyrazin verstanden. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden
15 Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-(C₁- bis C₆-alkyl)amino, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl, C₁- bis C₆-Alkylsulfonyl, C₁- bis C₆-Alkanoylamino, Phenyl oder Naphthyl. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

20 Tetrazoliumsalze der Formel (I) sind beispielsweise aus Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/3, S. 685 (1965), EP-A 476.455, EP-A 476.456, EP-A 476 457 bekannt, Naphthotriazoliumsalze der Formel (II) sind beispielsweise aus DE-OS 4 007 058 bekannt, Cyclopropane der Formel (III) sind beispielsweise aus J. Org. Chem. 57, 1849 (1992) bekannt, [1.1.0]-Bicyclobutane sind beispielsweise aus J. Am. Chem. Soc. 99, 6120, 6122 (1977) bekannt oder lassen sich
25 analog dazu herstellen.

Die reversibel oxidierbaren Substanzen RED₁ der Formeln (VIII) bis (XVIII) sind beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980), Angew. Chem. 90, 927 (1978), J. Am. Chem. Soc. 117, 8528 (1995), J.C.S. Perkin II, 1990, 1777 und DE-OS 4.435.211 oder aus der dort zitierten Literatur bekannt
30 oder lassen sich analog herstellen.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält vorzugsweise mindestens ein Lösungsmittel, wodurch eine elektrochrome Flüssigkeit entsteht, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

5 Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikationen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydipropionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat
10 und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten.

15 Als inerte Leitsalze sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können zwischen 1 und 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist Tetrabutylammonium. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen X^- in den Formeln (I), (II), (IV), (VI), (VII) kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage. Beispiele sind Tetrafluoroborat, Perchlorat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Benzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat und
20 Hexafluorosilikat. Im letzteren Falle steht X^- für $1/2 \text{ SiF}_6^{2-}$.

Die Leitsalze werden beispielsweise im Bereich 0 bis 1 molar eingesetzt.

25 Als weitere Zusätze zu der elektrochromen Flüssigkeit können Verdicker eingesetzt werden, um die Viskosität der Flüssigkeit zu steuern. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d.h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb einer die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit enthaltenden elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand, und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

30 Als Verdicker eignen sich alle für diese Zwecke üblichen Verbindungen wie z.B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctile L[®]), Polycarbonat und Polyurethan.

Die elektrochrome Flüssigkeit kann auch gelförmig sein.

Als weitere Zusätze für die elektrochrome Flüssigkeit kommen UV-Absorber zur Verbesserung der Lichteinheit in Frage. Beispiele sind UVINUL® 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR® 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxy-benzophenon, Clariant), Tinuvin® 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24™ (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL® 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL® 3039 (2-Ethyl-hexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL® 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF).

10 Die UV-Absorber werden im Bereich 0,01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt.

Die elektrochrome Flüssigkeit enthält die elektrochromen Substanzen OX₂ und RED₁, insbesondere die der Formeln (I) bis (IV) und (VIII) bis (XVIII) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10⁻⁴ mol/l, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 mol/l.

15 Die Gesamtkonzentration aller enthaltenen elektrochromen Substanzen liegt vorzugsweise unter 1 mol/l.

RED₁ und OX₂ werden im Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 1:1 bis 1:2 eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäßen elektrochromen Flüssigkeiten sind bestens als Bestandteil einer elektrochromen Vorrichtung geeignet. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach elektrochrome Vorrichtungen enthaltend eine erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit. Der Aufbau einer elektrochromen Vorrichtung, die z.B. als Fensterscheibe, Autosonnendach, Automobil-Rückspiegel oder Display ausgebildet sein kann, ist im Prinzip bekannt. Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung besteht aus zwei einander zugewandten, lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zugewandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind, z.B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO), zwischen denen sich die erfindungsgemäße elektrochrome Flüssigkeit befindet. Andere leitfähige Materialien sind ebenfalls geeignet:

25

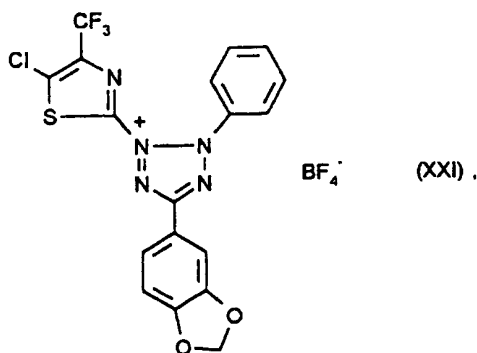
30 Zinnoxid, Antimon- oder Fluor-dotiertes Zinnoxid, Antimon- oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Auch leitfähige organische Polymere wie gegebenenfalls sub-

stituierte Polythienyle, Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylen sind geeignet. Im Falle, daß eine der Scheiben verspiegelt ist, kann auch diese als leitfähige Schicht genutzt werden. Der Abstand der beiden Scheiben beträgt im allgemeinen 0,005-2 mm, vorzugsweise 0,2-0,5 mm. Der gewünschte Abstand zwischen den Scheiben wird im allgemeinen durch einen Dichtungsring hergestellt.

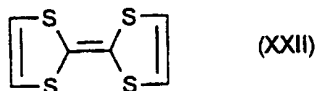
Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann zusätzlich zu den oben beschriebenen Substanzen RED₁, OX₂ auch andere enthalten, wie sie beispielsweise in US-4.902.108, Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) und Angew. Chem. 90, 927 (1978) beschrieben sind. Insbesondere sind solche gemeint, die durch Reduktion reversibel in eine gefärbte Form übergehen können. Solche elektrochromen Substanzen stammen beispielsweise aus den Gruppen der Viologene und der damit verwandten Redoxsysteme, die quaternierte quasiaromatische Fünfringe als Endsysteme haben, p-Diaminobenzole und Diaminobiphenyle, Chinone, Chinonimine und Chinodimethane. Eine Zumischung solcher Redoxsysteme kann beispielsweise vorteilhaft sein, um bei der erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung den Farbton z.B. des Displays im eingeschalteten Zustand zu korrigieren.

Beispiele**Beispiel 1**

Es wurde eine Display-Zelle aus zwei mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glasplatten und einem Dichtungsring gebaut, wie sie in US-4.902.108 in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben ist. Sie wurde über eine Öffnung in dem Dichtungsring
 5 befüllt mit einer Lösung von Tetrazoliumsalz (0,025 molar) der Formel

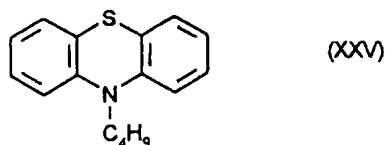


Tetrathiafulvalen (0,025 molar) der Formel



10 und Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (0,5 molar) in wasserfreiem Propylen-
 carbonat. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer
 Spannung von 1,5 V färbte sich die Lösung rasch tiefrot, nach Abschalten der
 Stromzufuhr entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 30 s wieder und
 resultierte in dem ursprünglichen Blaßgelb. Mehr als 100 solcher Schaltcyclen
 15 wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

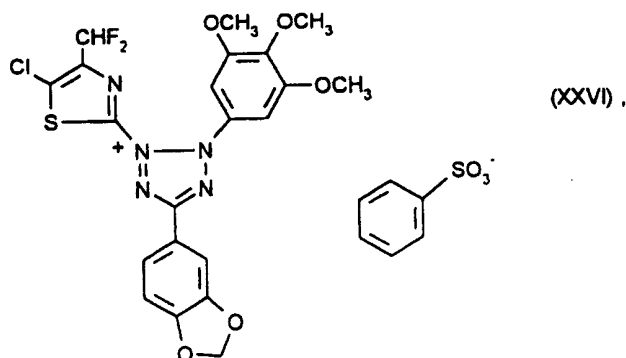
Wenn die eine Glasscheibe gegenüber ihrer ITO-beschichteten Seite versilbert war,
 erhielt man einen verdunkelbaren Spiegel.



- und Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (0,5 molar) in einer 4:2-Mischung aus wasserfreiem Propylencarbonat und wasserfreiem Glutaronitril über eine Öffnung im Dichtungsring befüllt. Die durch das Polyacrylat verdickte Lösung war leicht grünlich gelb. Nach Anlegen einer Spannung von 1,5 V färbte sie sich rasch rotbraun. Nach Abschalten der Spannung entfärbte sich die Lösung wieder. Durch Kurzschließen der Zelle wurde die Entfärbung beschleunigt. Mehr als 100 Schaltcyclen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

Beispiel 4

- Es wurde eine Display-Zelle wie in Beispiel 1 gebaut. Sie wurde mit einer Lösung von Tetrazoliumsalz (0,025 molar) der Formel

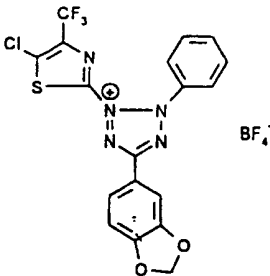
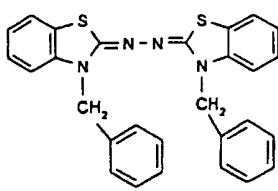
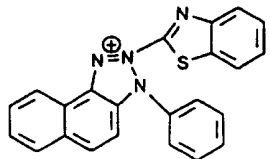
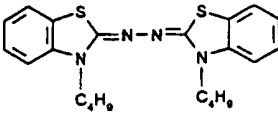
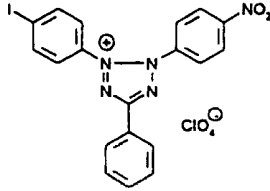
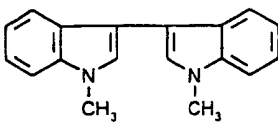


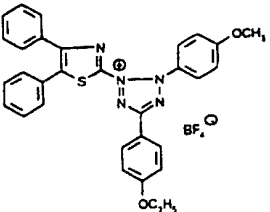
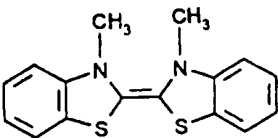
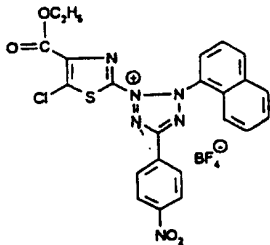
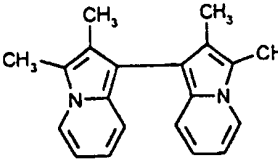
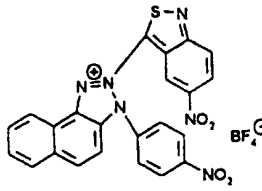
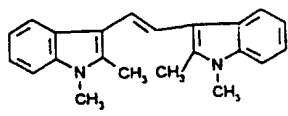
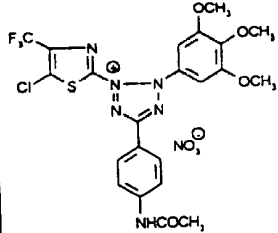
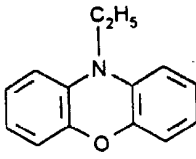
- N-Methylphenothiazin (0,025 molar) der Formel (XXIII) (s. Beispiel 2) und Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (0,5 molar) in wasserfreiem Propylencarbonat befüllt. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 1,5 V färbte sich die Lösung rasch tief rot, nach Abschalten der Stromzufuhr entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 30 s wieder und resultierte in dem ursprünglichen Blaßgelb. Mehr als 100 solcher Schaltcyclen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden. Nach 1 h Dauerbetrieb im eingeschalteten Zustand arbeitete das Display unverändert.

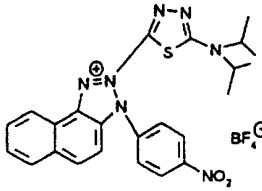
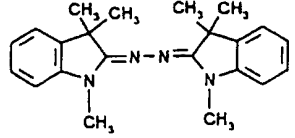
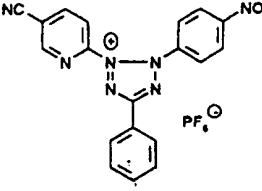
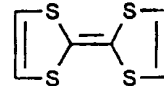
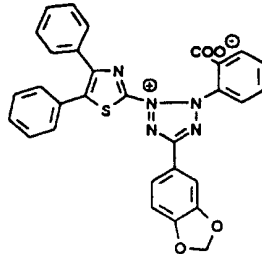
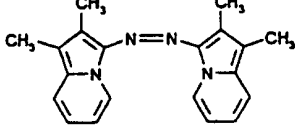
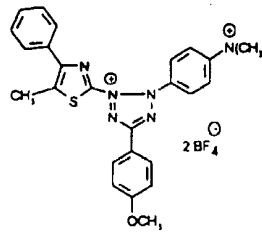
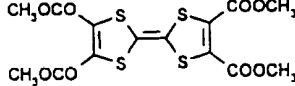
Ganz analog wurden unter Verwendung der in der Tabelle aufgeführten folgenden elektrochromen Substanzen elektrochrome Display-Zellen aufgebaut, wobei ähnlich gute Ergebnisse erzielt wurden.

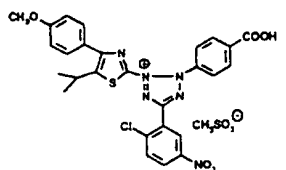
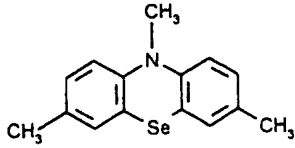
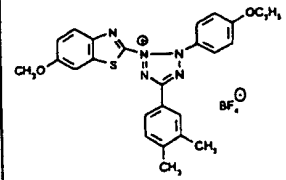
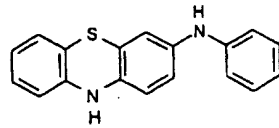
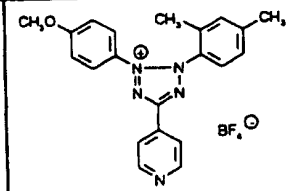
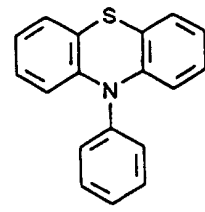
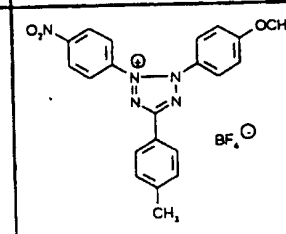
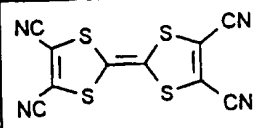
Tabelle

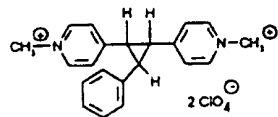
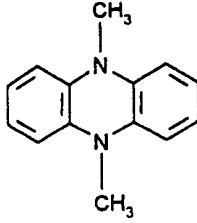
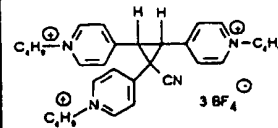
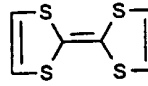
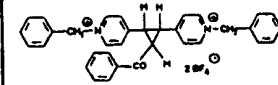
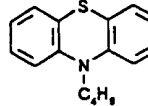
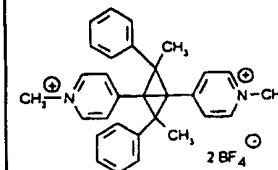
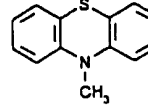
5

Bsp.	OX ₂	RED ₁	Farbe
5			violett
6			schwarzviolett
7			violett

Bsp.	OX ₂	RED ₁	Farbe
8			rot
9			violett
10			blau
11			rot

Bsp.	OX ₂	RED ₁	Farbe
12			grün
13			rot
14			violett
15			rot

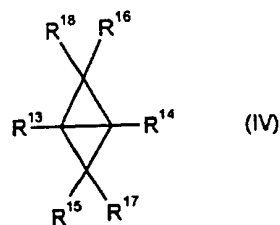
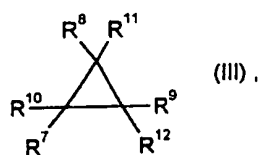
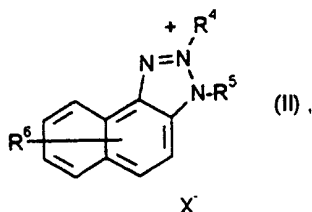
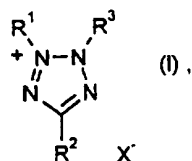
Bsp.	OX ₂	RED ₁	Farbe
16			violett
17			violett
18			rot
19			rot

Bsp.	OX ₂	RED ₁	Farbe
20	 2 ClO ₄ ⁻		blaugrün
21	 3 BF ₄ ⁻	 (XXII)	violett
22	 2 BF ₄ ⁻	 (XXV)	violett
23	 2 BF ₄ ⁻	 (XXIII)	violett

	OX ₂ - B - RED ₁	
24	<p>Chemical structure of compound 24: A 1,3,4-thiadiazole ring with a phenyl group at position 5 and a methyl group at position 2. The nitrogen at position 4 is positively charged and bonded to a 1,3,4-dioxolene ring. The nitrogen at position 1 is bonded to a para-substituted benzene ring, which is further substituted with a carboxylate group (-COO-) and a (CH₂)₄ chain connected to a benzothiazine moiety. A BF₄⁻ counterion is shown.</p>	blaustichig rot

Patentansprüche

1. Elektrochromes System, enthaltend mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁, die durch Elektronenabgabe an einer Anode und mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂, die durch Elektronenaufnahme an einer Kathode, jeweils unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer schwach gefärbten oder farblosen Form in eine gefärbte Form OX₁ bzw. RED₂ übergeht, wobei nach Ladungsausgleich jeweils die schwach gefärbte bzw. farblose Form zurückgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei mindestens einer der enthaltenen Substanzen RED₁ oder OX₂ die wechselseitige Umwandlung von oxidiert und reduzierbarer Form durch Bruch bzw. Bildung einer σ -Bindung erfolgt.
2. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierbare Substanz OX₂ eine cyclische organische Verbindung enthalten ist, die nach Aufnahme von 1 oder 2 Elektronen unter Bruch einer der σ -Bindungen des Ringes in eine ringoffene Verbindung übergeht und die durch Abgabe von 1 oder 2 Elektronen wieder in die cyclische Ausgangsverbindung übergeht, wobei insgesamt jeweils genau zwei Elektronen übertragen werden.
3. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierbare Substanz OX₂, die reversibel unter Bruch einer σ -Bindung in die entsprechende Substanz RED₂ übergeht, eine Verbindung aus der Reihe der Tetrazoliumsalze, Benzotriazoliumsalze, Naphthotriazoliumsalze, Cyclopropane und [1.1.0]Bicyclobutane enthalten ist.
4. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierbare Substanz OX₂ mindestens eine Verbindung der Formeln

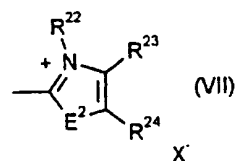
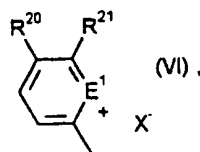
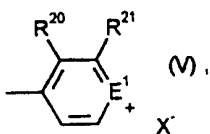


worin

R^1 bis R^5 unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten,

5

R^7 , R^9 , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (V) bis (VII)



bedeuten,

10

R^8 , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_7 - C_{11} -Aroyl oder einen Rest der Formeln (V) bis (VII) bedeuten,

R^{10} bis R^{12} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Cyano bedeuten,

E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S oder N- R^{19} bedeuten,

R^{19} und R^{22} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,

5 R^6 , R^{20} , R^{21} , R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder

R^{20} und R^{21} bzw. R^{23} und R^{24} gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden,

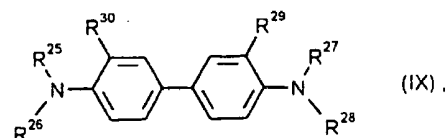
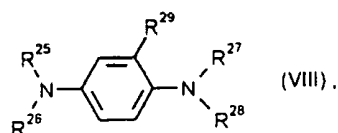
10 und

X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion bedeutet,

enthalten ist.

5. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidierbare Substanz RED_1 eine organische Verbindung enthalten ist, die zweistufig reversibel 2 Elektronen abgeben kann, wobei die Differenz der beiden Oxidationsstufen vorzugsweise mindestens 250 mV beträgt.

6. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zweistufig reversibel oxidierbare Substanz RED_1 eine Verbindung der Formeln (VIII) bis (XVIII)



u eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet,

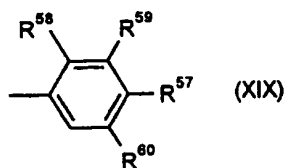
enthalten ist.

7. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
5 mindestens ein Paar oxidierbarer und reduzierbarer Substanzen RED_1/OX_2
enthalten ist.

8. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Paar RED_1/OX_2 enthalten ist, wobei die Substanz OX_2 ein Tetrazoliniumsalz der Formel (I) gemäß Anspruch 4 darstellt,

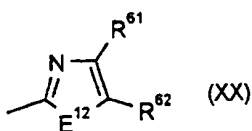
worin

10 R^1 und R^2 einem Rest der Formel (XIX)



entsprechen und

R^3 einem Rest der Formel (XX)



15 entspricht,

worin

R^{57} , R^{59} und R^{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Nitro, $-N^+(CH_3)_3$ oder COOH bedeuten oder

R^{57} und R^{59} gemeinsam eine $-O-CH_2-O-$ Brücke bilden,

R^{58} Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor bedeutet,

R^{61} Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

5 R^{62} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Chlor bedeutet oder

R^{61} und R^{62} zusammen eine $-CH=CH-CH=CH-$ oder $-CH=CH-C(OCH_3)=CH-$ Brücke bilden,

E^{12} S bedeutet,

X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion bedeutet,

10 und die Substanz RED_1 eine Verbindung ausgewählt aus der Reihe der Formeln (VIII), (X), (XI), (XIV) und (XV) gemäß Anspruch 6 darstellt, worin

15 R^{25} bis R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{35} , R^{36} , R^{43} und R^{56} Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Benzyl bedeuten, wobei jeweils R^{25} bis R^{28} , R^{31} und R^{32} , sowie R^{35} und R^{36} gleich sind, und R^{43} zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R^{29} und R^{44} Wasserstoff bedeuten, R^{45} Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Anilino, N-Methylanilino oder Piperidino bedeutet,

20 R^{33} und R^{34} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano oder Methoxycarbonyl bedeuten,

E^3 bis E^5 O, S oder NR^{56} bedeuten, E^3 und E^4 aber gleich sind,

R^{37} und R^{38} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl bedeuten,

- Z^1 eine direkte Bindung oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ bedeutet,
- R^{46} bis R^{49} gleich sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten,
- E^6 bis E^9 gleich sind und S, Se oder NR^{56} bedeuten,
- 5 $=Z^2=$ eine direkte Doppelbindung, eine $=\text{CH}-\text{CH}=$ oder $=\text{N}-\text{N}=\text{Brücke}$ bedeutet,
- R^{65} und R^{66} sowie R^{71} und R^{72} eine $-(\text{CH}_2)_3-$ oder $-(\text{CH}_2)_4-$ -Brücke bedeuten,
- R^{67} bis R^{70} Wasserstoff bedeuten und
- 10 u eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.
9. Elektrochromes System gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Paar oxidierbarer und reduzierbarer Substanzen RED_1/OX_2 enthalten ist, wobei RED_1 und OX_2 über eine Brücke B miteinander verknüpft sind und OX_2 einer Verbindung der Formeln (I) bis
- 15 (IV) gemäß Anspruch 4 entspricht und RED_1 einer der Formeln (VIII) bis (XVIII) gemäß Anspruch 6 entspricht, wobei
- B für eine Brücke der Formeln $-(\text{CH}_2)_n-$ oder $-\text{[Y}^1_s-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}^2]_o-(\text{CH}_2)_p-\text{Y}^3_q-$ steht, die durch C_1- bis C_4 -Alkyl, C_1- bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann,
- 20 Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^{63} , COO , CONH , NHCONH , Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,
- R^{63} C_1- bis C_6 -Alkyl, C_2- bis C_6 -Alkenyl, C_4- bis C_7 -Cycloalkyl, C_7- bis C_{15} -Aralkyl oder C_6- bis C_{10} -Aryl bedeutet,
- 25 n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,